

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151255

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C08G 81/00

C08G 63/193

C08G 63/193

C08G 63/193

C08G 63/695

C08G 77/445

(21)Application number : 07-312203

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

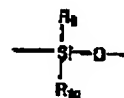
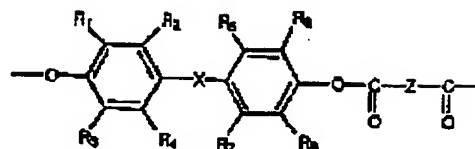
(72)Inventor : KISHIMOTO SOICHIRO
NANJO SADAMI
OWAKI TAKAMASA
HASHIMOTO YASUYO

(54) POLYARYLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyarylate excellent in abrasion resistance and clarity and sol. in an org. solvent by selecting a polyarylate comprising specific arom. ester units and specific siloxane unit and having specified physical properties.

SOLUTION: A polyarylate is selected which comprises 50-99mol% arom. ester units comprising dihydric phenol residues and arom. dicarboxylic acid residues and represented by formula I [R₁ to R₈ are each H, a (halo)alkyl, or a halogen; X is a (cyclo)alkylidene, alkylene, arom.- or halogen-substd. alkylidene, sulfone, (thio)ether, or ketone group; and Z is a divalent arom. group] and 50-1mol% siloxane unit represented by formula II (R₉ and R₁₀ are each an alkyl or aryl) and has a solubility in methylene chloride of 10wt.% or higher and a haze at a thickness of 500μm (measured according to JIS K 7105) of 1 or lower.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-151255

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 81/00	NUU		C 0 8 G 81/00	NUU
63/193	NNG		63/193	NNG
	NNK			NNK
	NNP			NNP
63/695	NNJ		63/695	NNJ
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-312203

(22)出願日 平成7年(1995)11月30日

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 岸本 聡一郎

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 南城 定美

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 大脇 隆正

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアリレート

(57)【要約】

【課題】 耐摩耗性と透明性に優れ、有機溶媒に可溶のポリアリレートを提供する。

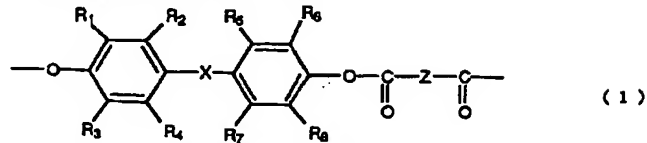
【解決手段】 二価フェノール残基と芳香族ジカルボン酸残基からなる芳香族エステル単位 (A) および、シロキサン単位 (B) を含み、(A) と (B) のモル比が、
(A) : (B) = 50 : 50 ~ 99 : 1 であって、10重量%以上の濃度で塩化メチレンに溶解し、かつ、500 μm厚みで J I S K-7105 によって測定した、曇度が1以下であることを特徴とするポリアリレート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二価フェノール残基と芳香族ジカルボン酸残基からなる下記式 (1) で表される芳香族エステル*

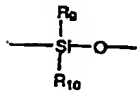
*単位 (A)

【化 1】



【式中 R₁ ~ R₈ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン基、ハロアルキル基を表しそれぞれ同じでも異なってもよく、X はアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アルキレン基、芳香族置換アルキリデン基、ハロゲン置換アルキリデン基、スルホン基、エーテル基、チオエーテル基、ケトン基を表し、Z は、二価の芳香族基を表す。】および、下記式 (2) で表されるシロキサン単位 (B)

【化 2】



【式中、R₉、R₁₀ は、アルキル基、アリール基を表す。】を含み、(A) と (B) のモル比が、(A) : (B) = 50 : 50 ~ 99 : 1 であって、10 重量% 以上の濃度で塩化メチレンに溶解し、かつ、500 μm 厚みで JIS K-7105 によって測定した曇度が 1 以下であることを特徴とするポリアリレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアリレートに関する。さらに詳しくは、耐摩耗性と透明性に優れ、有機溶媒に可溶なポリアリレートに関する。

【0002】

【従来の技術】二価フェノール類、特に 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの残基とテレフタル酸および/あるいはイソフタル酸の残基とからなるポリアリレートはエンジニアリングプラスチックとして既によく知られている。かかるポリアリレートは耐熱性が高く、衝撃強度に代表される機械的強度や寸法安定性に優れ、加えて透明であるためにその成形品は電気・電子、自動車、機械などの分野に幅広く応用されていることもよく知られている。また、ビスフェノール A を原料としたポリアリレート樹脂は、優れた機械的強度と透明性を利用して、各種光学部品や液晶表示フィルム、電子写真感光体のバインダー樹脂の様な光学材料用途への応用が行われている。

【0003】一方、ポリアリレートの様な非晶性ポリマーは、一般に耐摩耗性に劣り、ビスフェノール A を原料としたポリアリレートでは、摩耗性が不十分な用途が生

じてきている。このような問題を解決するために、潤滑性に優れたフッ素樹脂を、アロイ化する試みなどがなされてきた。しかしフッ素樹脂をアロイ化することによって透明性は大きく低下するという問題があった。また、前述したバインダー樹脂やキャストフィルムのように溶媒に溶解した後、使用する用途においては、耐摩耗性や光学的な特性だけでなく非晶性で溶媒への良好な溶解性を有していることも必要である。

【0004】このような問題点を解決する可能性のある物としてポリアリレートとポリシロキサン単位からなるポリマーがある。このポリマーは従来から良く知られている。例えば特開昭 50-96650 号公報には、ポリアリレートとポリオルガノシロキサンからなる成形性の改良された樹脂組成物が記載されている。しかし、この組成物は、単なる混合物であるため透明性に問題があり、光学部品など透明性を要求される用途へは応用することができなかった。また、特開昭 60-141723 号公報には、ポリアリレートとシロキサン単位を共重合し熱可塑的な加工性を改良を目的とした共重合体が記載されている。しかしながら、この共重合体も、シロキサンプロックの単位が長く相溶性が悪いため、やはり光学特性の点で問題があった。以上のように、光学的特性と耐摩耗性を具備しかつ溶媒への溶解性にも優れたポリアリレートは知られていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような実状に鑑み、本発明の課題は、従来のビスフェノール A を原料としたポリアリレートと同等の光学的特性を有しながら、さらに耐摩耗性に優れかつ溶媒への良好な溶解性を有するポリアリレートを提供することである。

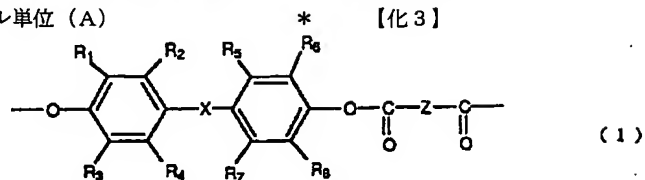
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような課題を解決するポリアリレートを開発すべく鋭意検討の結果、耐摩耗性の向上には、シロキサン単位の導入が有効であること、光学特性と溶媒への溶解性の維持には、シロキサンプロックを短くすることが有効であることを見いだした。すなわち、特定数以下のブロック長を有したシロキサン単位を含むポリアリレートは、良好な光学特性と、耐摩耗性そして溶媒への溶解性を有していることを見だし本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、二価フェノ

ル残基と芳香族ジカルボン酸残基からなる下記式 (1)
で表される芳香族エステル単位 (A)

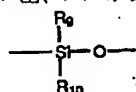
*【0008】
【化3】



【0009】〔式中R₁～R₈は、水素原子、アルキル基、ハロゲン基、ハロアルキル基を表しそれぞれ同じでも異なってもよく、Xはアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アルキレン基、芳香族置換アルキリデン基、ハロゲン置換アルキリデン基、スルホン基、エーテ※

※ル基、チオエーテル基、ケトン基を表し、Zは、二価の芳香族基を表す。〕および、下記式 (2) で表されるシロキサン単位 (B)

【0010】
【化4】



(2)

【0011】〔式中、R₉、R₁₀は、アルキル基、アリール基を表す。〕を含み、(A)と(B)のモル比が、(A):(B)=50:50～99:1であって、10重量%以上の濃度で塩化メチレンに溶解し、かつ、500μm厚みでJIS K-7105によって測定した曇度が1以下であることを特徴とするポリアリレートである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリアリレート樹脂を構成する芳香族エステル単位 (A) を構成する二価フェノール化合物の残基として好ましいものは、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、ビス (4-メチル-2-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-エチルヘキサン、2, 2-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-メチルプロパン、

【0013】ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-

イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) -2-メチルプロパン、4, 4'-[1, 4-フェニレン-ビス (1-メチルエチリデン)] ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)、1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス (2-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 4'-メチレンビスフェノール、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3-メチルブタン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、

【0014】3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノナン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、

【0015】テルペンジフェノール、1, 1-ビス (3-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tertブチルフェニル) -2-メチルプロパン、2, 2-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3, 5-ジtertブチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジsecブチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtertブチルフェニル) エタン、1, 1-ビス (3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (3, 5-ジtertブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtertブチル-6-メチルフェニル) メタン、1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、 α , α' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) 酢酸ブチルエステル、1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1-(p-フルオロフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-(p-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-ニトロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジメチルシラン、ビス (2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、1, 1-ビス (3-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (3, 5-ジtertブチル-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) -2-メチルプロパン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtertブチルフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン酸メチルエステル、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン酸エチルエステル、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-

4, 4'-ビフェノール、ビス (2-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 4'-メチレンビスフェノール、1, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2- (4-ヒドロキシフェニル) -2- (2-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (2-ヒドロキシ-3-アリルフェニル) メタン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-メチルプロパン、1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-5-tertブチルフェニル) エタン、ビス (2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル) メタン、1, 1-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tertブチルフェニル) ブタン、ビス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタデカン、1, 2-ビス (3, 5-ジtertブチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジtertブチルフェニル) メタン、2, 2-ビス (3-スチリル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-(p-ニトロフェニル) エタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5, 5-ジメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-4-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-エチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロペンタン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、
 【0016】1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) -3, 3-ジメチル-5-メチル-シクロヘキサン、1, 4-ジ (4-ヒドロキシフェニル) -4-ヒドロキシフェニル

7

ニル) -p-メンタン、1, 4-ジ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -p-メンタン、1, 4-ジ

(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -p-メンタン等のテルペンジフェノール類、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル[4, 4'-ビフェノール]、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3, 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3, 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3, 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3, 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、3, 3, 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、

【0017】3, 3, 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、3, 3'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、3, 3, 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、3, 3, 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、3, 3'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、ビスフェノールフローレン、

8

【0018】ジ(4-ヒドロキシフェニル)フェニルアミン、ジ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フェニルアミン、ジ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フェニルアミン、ジ(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)フェニルアミン、ジ(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)フェニルアミン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、3, 3'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、3, 3, 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、

【0019】3, 3, 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルケトン、イサチンビスフェノール、イサチンビスクレゾール、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の残基を例示することができ、これらは1種又は2種以上からなっているもよい。

【0020】また、本発明の芳香族エステル単位を構成する芳香族ジカルボン酸残基としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、ジフェン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、ビス(p-カルボキシフェニル)アルカン、4, 4'-ジカルボキシフェニルスルホンなどの芳香族ジカルボン酸の残基が挙げられる。これらの二価のカルボン酸残基は1種又は2種以上からなっているもよく、特に好適なものとしては、テレフタル酸残基とイソフタル酸残基の等量混合物である。

【0021】また、ポリアリレートを得るための末端封止材料としては、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノールなどの一価のフェノール類、安息

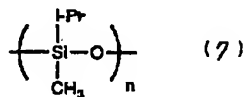
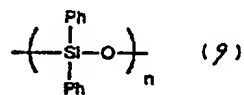
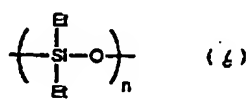
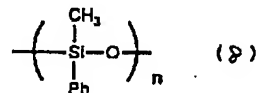
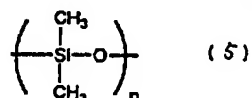
香酸クロライド、メタンスルホニルクロライド、フェニルクロロホルメートなどの一価の酸クロライド類、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの一価のアルコール類、酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、トルイ酸、フェニル酢酸、*p*-*tert*-ブチル安息香酸、*

* *p*-メトキシフェニル酢酸などの一価のカルボン酸などが挙げられる。

【0022】また、本発明のポリアリレートシロキサン単位(B)を構成するための好ましいものとして、例えば、下記式(5)~(9)で表される構造を挙げることができる。

【0023】

【化5】



Et: エチル基

i-Pr: 1-プロピル基

【0024】【式(5)~(9)中、*n*は1以上の整数を表す]

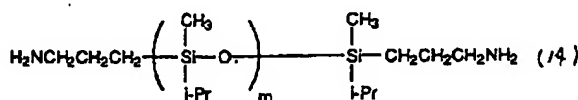
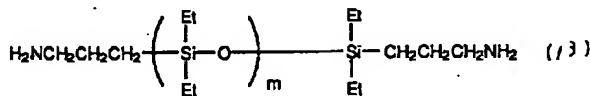
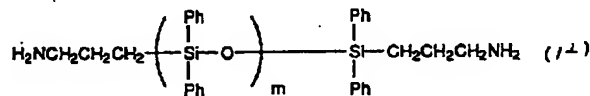
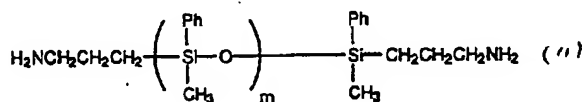
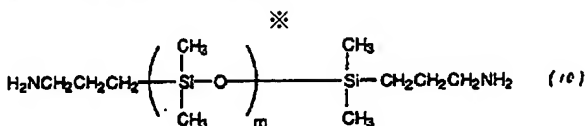
式(5)~(9)中、シロキサン単位の繰り返し数*n*は、1~9の範囲にあることが好ましい。繰り返し単位数が10以上では、透明性が低下し、曇度が増加する傾向がある。

※【0025】また、シロキサン単位を構成するために用いることのできる反応性シロキサンを例示すれば下式

(10)~(29)の化合物を例示することができる。

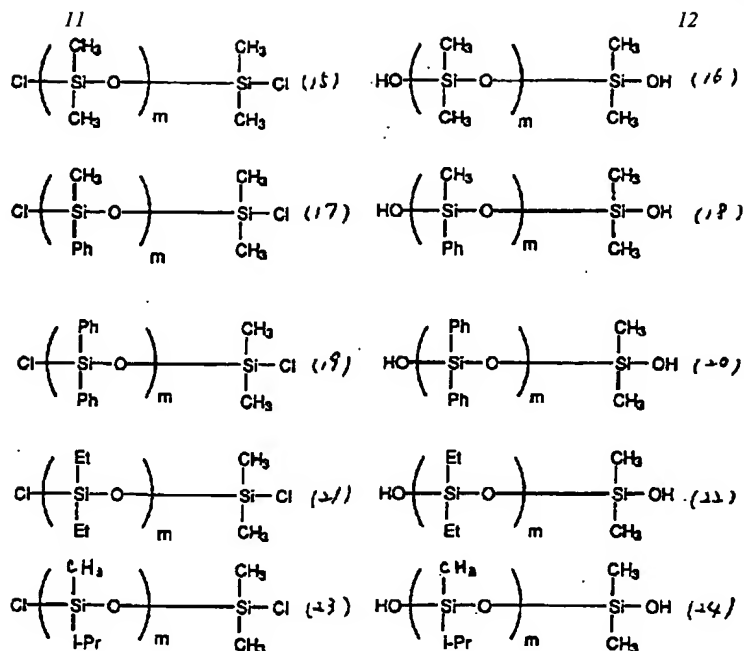
【0026】

【化6】

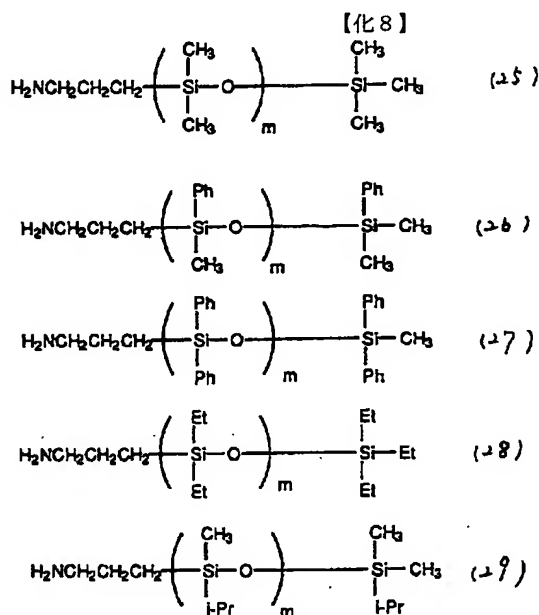


【0027】

【化7】



【0028】



Et: エチル基
 Ph: フェニル基
 i-Pr: イソプロピル基

【0029】〔式中繰り返し単位数mは0を含む整数を表す。〕

生成するポリアリレート光学特性を勘案すればmは、0～8であることが好ましい。

【0030】また、ポリマー中の芳香族エステル単位

(A)とシロキサン単位(B)のモル比は、(A):

(B)=50:50～99:1の範囲にある。(A)が

50モル%未満であると、ポリマーの耐熱性と強度の低下が著しく、一方99モル%を超えると耐摩耗性の改良効果がなくなる。ポリマーの耐熱性および強度の維持と耐摩耗性の改良を考慮すれば、(A):(B)=70:30～95:5の範囲にあることが好ましい。また、芳香族エステル単位とシロキサン単位は、ランダム共重合、グラフト共重合、ブロック共重合等種々の形態を取

り得るが、前述したようにシロキサンブロックの単位数は、10未満のシロキサン単位から構成されていることが好ましい。シロキサン単位の数が増えると、後述する曇度が高くなる傾向があるので好ましくない。

【0031】さらに、本発明のポリアリレートは1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン中、25℃、0.1g/dl濃度で測定したインヘレント粘度が0.4以上であることが好ましい。0.45~1.4がより好ましく、特に0.5~1.2が好ましい。インヘレント粘度が0.4未満では機械的強度が低くなる傾向にあり、一方1.2を超えると溶解粘度が高くなり成形性が低下する傾向にある。また、本発明のポリアリレートは実質的に非晶性であり、溶媒特に塩化メチレンへ10重量%以上の濃度で溶解するものとする。好ましくは、15重量%以上の濃度で溶解するものとする。濃度が10重量%未満では粘度が低く、厚いキャストフィルムやコーティング層を得難くなる。

【0032】ポリアリレートの塩化メチレンへの溶解性は、種々の方法で確かめることができるが、最も簡便な方法は、塩化メチレンを溶媒として界面重合を行えばよい。溶解性が良い場合には、界面重合後のポリアリレートの塩化メチレン溶液は均一溶液であるが、溶解性が悪い場合には重合開始後にポリマーの析出が生じ、重合後にポリマーの沈殿が存在する。

【0033】また、非晶性であるかどうかは、公知の方法例えば示差走査熱量分析(DSC)や動的粘弾性測定等により融点が存在しているかどうかを確認すればよい。さらに、本発明のポリアリレートは、良好な透明性を有し、JISK-7105で測定した500μm厚みにおける曇度が1以下である。特に、光学用途に限らず光の透過を要求される分野においては、曇度が1以下である必要がある。また、本発明のポリアリレートは必ずしも直鎖状の樹脂である必要はなく、3官能以上の物質を重合時に添加して分岐構造が導入されていてもよい。

【0034】本発明のポリアリレートの製造方法についてさらに詳細に説明する。例えば、界面重合法においては、重合触媒の共存下で、二価フェノール化合物または一価フェノール化合物を溶解したアルカリ水溶液に、反応に不活性でかつ生成するポリマーを溶解するような溶媒に溶かした前記芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物と後述する反応性シロキサンを混合して、2~50℃で0.5~5時間反応させて本発明のポリアリレートを得る。

【0035】また、溶液重合法は有機塩基や無機塩基等の酸捕捉剤の存在下で二価フェノール系化合物を反応に不活性でかつ生成するポリマーを溶解するような溶媒に溶解し、芳香族ジカルボン酸ハライドと反応性シロキサンを添加して5℃~溶媒の沸点までの温度で少なくとも0.5~5時間反応させてポリアリレートを得る。なお、ポリアリレートの製造に用いる芳香族ジカルボン酸

ジハライドにおけるハライドとしては、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、特に塩素が好ましい。

【0036】界面重合に用いることのできる重合溶媒としては、反応に不活性でかつ水と相溶せず、生成するポリマーを溶かすものであればいかなるものでも使用することができる。好ましいものを列挙すれば、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル等のエーテル系化合物を挙げることができ、これらの有機溶剤は二種以上を混合して使用することができる。また、前記以外のエーテル類、ケトン類、エステル類、ニトリル類等の水と親和性のある溶媒を、混合溶媒系が水と完全に相溶しない限度内で使用してもよい。また、界面重合において、反応時に用いるアルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0037】また、界面重合に用いられる重合触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、キノリン、ジメチルアニリン等の第3級アミン類、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、テトラメチルベンジルアンモニウムハライド、トリエチルベンジルアンモニウムハライド、トリーn-ブチルベンジルアンモニウムハライド、テトラn-ブチルアンモニウムハライド等の第4級アンモニウム塩等、トリメチルベンジルホスホニウムハライド、テトラメチルベンジルホスホニウムハライド、トリエチルベンジルホスホニウムハライド、トリーn-ブチルベンジルホスホニウムハライド、テトラn-ブチルホスホニウムハライド、トリフェニルベンジルホスホニウムハライド、テトラフェニルホスホニウムハライド等の第4級ホスホニウム塩類、18-クラウン-6、18-ベンゾクラウン-6、18-ジベンゾクラウン-6、15-クラウン-5等のクラウンエーテル類が挙げられる。

【0038】また、溶液重合に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の無機塩基性化合物の他に、トリエチルアミンやトリブチルアミン、ピリジン等の第3級アミン類、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)や1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン(DBU)等の有機強塩基性化合物が好ましく用いられ、溶媒としては、芳香族ジカルボン酸ジハライドと反応せずに溶解し、芳香族ジヒドロキシ化合物、生成するポリマーを溶かすものであればいかなるものでも使用することができる。これらを

例示すれば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン、o, m, p-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルホスホリルトリアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン等あるいはこれらを適宜混合したものを挙げることができる。

【0039】なお、本発明のポリアリレート樹脂には、その使用目的に応じてヒンダードフェノール系化合物、亜磷酸系化合物、ヒンダードアミン化合物またはチオエーテル系化合物等の酸化防止剤、着色剤、無機及び有機の充填剤類、炭素繊維、ガラス繊維等の補強剤、滑剤、帯電防止剤等を適宜併用してもよい。また、本発明のポリアリレートは、各種成形材料として、あるいは溶媒に溶解して用いる分野に利用することができる。溶媒に溶解して用いる例として、例えば、キャストフィルムとして、電子写真感光体などのバインダー樹脂として広範に利用することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例を具体的に説明する。なお、本発明の樹脂の特性評価に用いた方法は以下のとおりである。

(1) 粘度測定

測定は、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを溶媒として、ポリマーを0.1 g/dlの濃度に溶解し25℃で測定した。

(2) ガラス転移温度

測定は、パーキンエルマー社製DSC-7システムを用いて行った。昇温速度20℃/min、2ndスキャンの値をガラス転移温度とした。

(3) 塩化メチレン溶解性

得られたポリアリレートを10重量%の濃度で塩化メチレンに溶解し溶液の状態を目視で観察した。

【0041】(4) 曇度

(3)で得られた溶液を用い、厚み約500μmの溶媒キャストフィルムを作成した。このフィルムを用いてJIS K-7105に基づいて曇度を測定した。

(5) 耐摩耗性

* (3)で得られたフィルムを用い、スガ試験機(株)

製、スガ摩耗試験機を用い、200gの荷重をかけた摩耗紙上に、試料を1200回往復させたのち摩耗量を測定した。

(6) 引張強度

(4)で得られたフィルムを用い、JIS C-2318に基づいて引張強度を測定した。

【0042】実施例1

ビスフェノールA 0.985モル、p-ターシャリーブチルフェノール 0.03モル、テトラブチルベンジルアンモニウムクロライド 0.007モル及び水酸化ナトリウム 2.1モルをともに水 5.1lに溶解した。こ
10 へ、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの1:1混合物 0.95モルとジメチルジクロロシラン 0.05モルとを塩化メチレン 3lに溶解したものを加えた。3時間攪拌を続けた後、酢酸を加えて反応を停止し、塩化メチレン相を水で洗浄した。その後、塩化メチレン相を大量のメタノール中に投入しポリマーを沈澱させた。沈澱したポリマーを、濾過・乾燥し、ポリアリ
20 レートを得た。

【0043】実施例2

実施例1においてジメチルジクロロシランのかわりにジフェニルジクロロシランを用いる以外はすべて実施例1と同様に行った。

【0044】実施例3

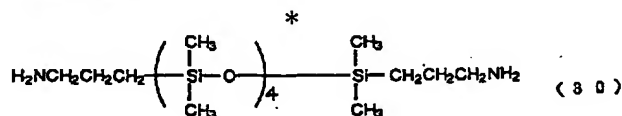
実施例1においてジメチルジクロロシランの量を0.1モルとしテレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの1:1混合物を0.9モルとした以外は全て実施例1と同様に行った。

【0045】実施例4

ビスフェノールA 0.885モル、p-ターシャリーブチルフェノール 0.03モル、テトラブチルベンジルアンモニウムクロライド 0.007モル及び水酸化ナトリウム 2.1モルをともに水 5.1lに溶解した。こ
30 へ、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの1:1混合物 1.0モルと下式(30)

【0046】

【化9】



【0047】の化合物 0.1モルとを塩化メチレン 3lに溶解したものを加えた。これ以外は、実施例1と同様に行った。

【0048】実施例5

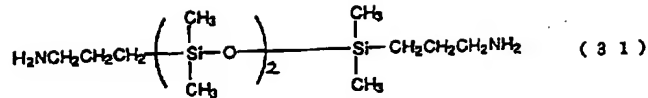
実施例4において、下式(31)

【0049】

【化10】

17

18



【0050】の化合物を0.1モルとする以外は全て実施例4と同様に行った。

【0051】実施例6

実施例1においてビスフェノールAのかわりにビスフェノールCを用いる以外は全て実施例1と同様に行った。

【0052】実施例7

実施例1においてビスフェノールAのかわりにビスフェノールZを用いる以外は全て実施例1と同様に行った。

【0053】比較例1

ビスフェノールA 0.985モル、p-ターシャリーブチルフェノール 0.03モル、テトラブチルベンジルアンモニウムクロライド 0.007モル及び水酸化ナトリウム 2.1モルをとともに水 5.11に溶解した。こへ、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの1:1混合物 1.0モルを塩化メチレン 31に溶解し*

*たものを加えた。これ以外は実施例1と同様に行った。

【0054】比較例2

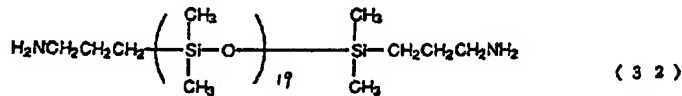
実施例4において、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの1:1混合物を0.6モルと式(25)の化合物 0.4モルとを塩化メチレン 31に溶解したものを加えた以外は、実施例4と全て同様に行った。

【0055】比較例3

ビスフェノールA 0.955モル、p-ターシャリーブチルフェノール 0.03モル、テトラブチルベンジルアンモニウムクロライド 0.007モル及び水酸化ナトリウム 2.1モルをとともに水 5.11に溶解した。こへ、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの1:1混合物 0.95モルと下式(32)

【0056】

【化11】



【0057】の化合物 0.03モルを、塩化メチレン 31に溶解したものを加えた。これ以外は実施例1と同様に行った。実施例および比較例で得られたポリアリレートについてそれぞれ前述した評価を行った。この結果を※

※表1に示す。

【0058】

【表1】

実施例 比較例	(A):(B) モル比	インレット 粘度	ガス転移 温度(℃)	曇度	塩化メチレン 溶解性	摩耗量 (mg)	引張強度 (MPa)
実1	95:5	0.86	190	0.31	完溶	2.17	76
実2	95:5	0.83	191	0.24	完溶	2.21	74
実3	90:10	0.81	188	0.32	完溶	1.93	70
実4	63:37	0.84	170	0.52	完溶	1.12	64
実5	75:25	0.82	174	0.61	完溶	1.83	68
実6	95:5	0.81	171	0.48	完溶	1.48	78
実7	95:5	0.84	193	0.33	完溶	1.98	72
比1	100:0	0.87	191	0.35	完溶	3.95	81
比2	33:67	0.74	143	1.24	完溶	1.38	37
比3	61:39	0.81	157	1.42	完溶	1.77	48

【0059】上記実施例および比較例の結果から、以下の事項が判明した。

(1) 実施例1～7と比較例1の比較から、本発明のポリアリレートは、耐摩耗性に優れていることが判った。

(2) 実施例1～7と比較例2の比較より、本発明のポリアリレートは、良好な耐摩耗性を持ちながら、耐熱性と機械的強度にも優れていることが判った。

(3) 実施例1～7と比較例3の比較より、本発明のポ

リアリレートは、曇度が低く光学特性に優れていることが判った。

【0060】

【発明の効果】本発明のポリアリレートは、従来のポリアリレートと同等の光学特性と耐熱性機械的強度を有しながら耐摩耗性にも優れているので、各種成形材料として用いることができる。また溶媒への溶解性にも優れているので、溶媒に溶解して用いる分野、例えば、ソルベ

ントキャストフィルムとして、電子写真感光体などのバ

インダー樹脂として広範に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/445	NUK		C 0 8 G 77/445	NUK

(72) 発明者 橋本 安代
 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
 式会社中央研究所内